

(AM)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-029803

(43)Date of publication of application : 22.02.1983

(51)Int.Cl.

C08F 2/50

(21)Application number : 56-128406

(71)Applicant :

MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 17.08.1981

(72)Inventor :

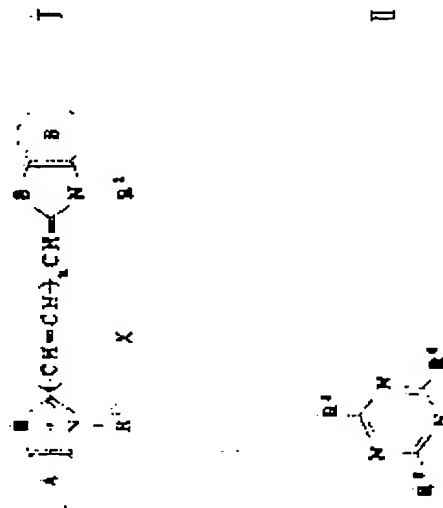
NAGASAKA HIDEKI
TAKAHASHI NORIAKI

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A photopolymerizable composition highly sensitive to light in the visible region, consisting of an addition-polymerizable compound having an ethylenically unsaturated double bond and a photopolymerization initiator system containing a cyanine dye and an s-triazine derivative.

CONSTITUTION: In a photopolymerizable composition consisting of an addition-polymerizable compound having at least one ethylenically unsaturated double bond and a photopolymerization initiator system, which contains a cyanine dye represented by formula I, wherein R1 and R2 are each alkyl, rings A and B are each benzene or a naphthalene ring, X- is an anion and n is 0 or 1, and an s-triazine derivative represented by formula II, wherein R3, R4 and R5 are each alkyl, alkenyl, piperidino, -NR2, -OR, or -SR (where R is H or an alkyl), provided that at least one of these groups is a mono-, di- or trihalogen-substituted methyl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭58—29803

③ Int. Cl.³
C 08 F 2/50

識別記号

庁内整理番号
7102-4 J

④ 公開 昭和58年(1983)2月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑤ 光重合性組成物

東京都世田谷区深沢四丁目32番
7号

⑥ 特 願 昭56—128406

⑦ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

⑧ 出 願 昭56(1981)8月17日

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

⑨ 発 明 者 長坂英樹

⑩ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

大和市つきみ野三丁目12番3号

⑪ 発 明 者 高橋徳明

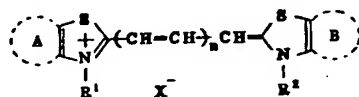
明 細 書

1 発明の名称

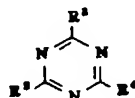
光重合性組成物

2 特許請求の範囲

- (1) エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物および光重合開始系からなる光重合性組成物において、該光重合開始系が、(a)一般式



〔式中、R¹およびR²はアルキル基を示し、環Aおよび環Bは置換基を有していてもよいベンゼン環またはナフタリン環を示し、X⁻は陰イオンを示し、nは0または1を示す。〕で表わされるシアニン染料、および(b)一般式



〔式中、R¹、R²およびR³は置換基を有していてもよいアルキル基またはアリール基、或いは、アルケニル基、^(トリレンジル基)、-NR₂、-OR、-SR (ここでRは水素原子、アルキル基を示す。)を示し、それらのうち少なくとも1つはモノ、ジまたはトリヘロゲン置換メチル基を示す。〕で表わされる・トリアジン誘導体を含有することを特徴とする光重合性組成物。



3 発明の詳細な説明

本発明は光重合性組成物に関するものである。特に可視領域の光源に対し高感度を示す光重合性組成物に関するものである。

従来、光重合系利用の画像形成法は多数知られており、例えば付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物と光重合開始剤、さらに所望により用いられる有機高分子結合剤、熱重合禁止剤、着色剤、可塑剤等からなる光重合性組成物を調製し、この光重合性組成物を無溶媒または溶液となし支持体上に塗布して光重合性組成物の層を設けた感光材料を作成し、所望画像を像露光して露光部分を重合硬化させ未露光部分を溶解除去することにより硬化レリーフ画像を形成する方法や上述感光材料が少なくとも一方が透明である2枚の支持体間に光重合性組成物層を設けたものであり透明支持体側より像露光し光による接着力の変化を惹起させた後支持体を剝離することにより画像を形成する方法その他光重合性組成物層の光によるトナー附着性

(特公昭45-37377)、ヘキサアリアルビミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系(特開昭47-2528、特開昭48-155292)ヘキサアリアルビミダゾールとインダノンの系(特開昭48-155292)、環状シス-α-ジカルボニル化合物と染料の系(特開昭48-84183)、置換トリアジンとメロシアン色素の系(特開昭48-151024)などの提案がなされてきた。これら技術は確かに可視光線に対し有効ではあるが、未だその感光速度は充分満足すべきものではなくさらに改良技術が望まれていた。

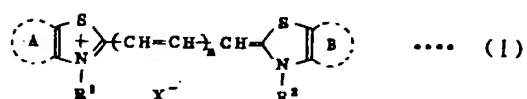
本発明者は、上記従来技術の問題点を改良すべく鋭意検討した結果、特定の組合せから成る光重合開始系を使用することによつて所期の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の要旨は、エチレン性不飽和と二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物および光重合開始系からなる光重合

の変化を利用した画像作成方法等がある。かかる方法に應用される光重合性組成物の光重合開始剤としては従来、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾフェノン、アントラキノ、ペンシル、あるいはミヒラケトンなどが用いられてきた。しかしながら、これらの光重合開始剤は400nm以下の紫外線領域の光源に対する光重合開始能力に比較し、400nm以上の可視光線領域の光源に対するそれは顕著に低く、従つてそれらを含む光重合性組成物の応用範囲を著しく限定してきた。

可視光線に感応する光重合系に関しては従来いくつかの提案がなされてきた。古くは米国特許第2850445号によればある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシン、リボフラビン等が効果的な可視光感応性を有していると報告している。その後改良技術として染料と脂肪族アミンの複合開始系(特公昭44-20189)、ヘキサアリアルビミダゾールとラジカル発生剤および染料の系

性組成物において、該光重合開始系が、(a)一般式



[式中、R¹およびR²はアルキル基を示し、環Aおよび環Bは置換基を有していてもよいベンゼン環またはナフタリン環を示し、X⁻は陰イオンを示し、nは0または1を示す。]で表わされるシアニン染料、および(b)一般式



[式中、R³、R⁴およびR⁵は置換基を有していてもよいアルキル基またはアリール基、或いは、アルケニル基、ビベリジノ基、-NR⁵、-OR、-SR(ここでRは水素原子、アルキル基を示す。)を示し、それらのうち少なくとも1つはモノ、ジまたはトリハロゲン置換メチル基を示す。]で表わされる

・トリアジン誘導体を含有することを特徴とする光重合性組成物に存する。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の光重合性組成物における第1の必須成分である光重合開始系について説明する。光重合開始系は活性光線の照射によりラジカルを発生し後述のエチレン性不飽和結合を有する化合物の付加重合反応をもたらすものである。本発明の光重合開始系は2種類の成分の組合せより成っておりその第1の成分(a)は前記一般式(I)で表わされるシアニン染料である。感度を考慮した場合、前記一般式(I)において、環Aおよび環Bの少なくとも一方が、アルキル基等の置換基で置換されていてもよいナフタリン環であるものが好ましい。

具体的には、例えば、1,1-ビス(3-メチル-2-ベンゾチアゾール)メチンシアニン、1,1-ビス(3-エチル-2-ベンゾチアゾール)メチンシアニン、1-(3-メチル-2- α -ナフトチアゾール)-1-(3-メチル-

チンシアニン等が挙げられる。

特に好適なものとしては、1,1-ビス(3-エチル-2- α -ナフトチアゾール)メチンシアニン、1,1-ビス(3-メチル-2- β -ナフトチアゾール)メチンシアニン等が挙げられる。

前記一般式(I)における対アニオン X^{-} としては、例えば、 Cl^{-} 、 Br^{-} 、 I^{-} などのハロゲン陰イオン、 ClO_4^{-} 、 BF_4^{-} 、 PF_6^{-} など無機陰イオン、 $CH_3SO_3^{-}$ 、 $CH_3\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}SO_3^{-}$ 、 CH_3COO^{-} などの有機陰イオンが挙げられるがこれらはいずれも好適に使用できる。

本発明に用いられるシアニン染料は、例えば J.D.Fondall et al, J. Chem. Soc., 1503, (1949) および、Brooker et al, J. Am. Chem. Soc., 57, 547 (1935) などに記載されている方法に準じて、対応する2-メチルベンゾ(ナフト)チアゾール、2-メチルカプトベンゾ(ナフト)チアゾールを原料に用いて合成できる。

第2の成分(b)は前記一般式(II)で表わされる

2-ベンゾチアゾール)メチンシアニン、1-(3-エチル-2- α -ナフトチアゾール)-1-(3-エチル-2-ベンゾチアゾール)メチンシアニン、1-(3-エチル-2- β -ナフトチアゾール)-1-(3-エチル-2-ベンゾチアゾール)メチンシアニン、1,1-ビス(3-メチル-2- α -ナフトチアゾール)メチンシアニン、1,1-ビス(3-エチル-2- α -ナフトチアゾール)メチンシアニン、1-(3-エチル-2- α -ナフトチアゾール)-1-(3-エチル-2- β -ナフトチアゾール)メチンシアニン、1,1-ビス(3-メチル-2- β -ナフトチアゾール)メチンシアニン、1,1-ビス(3-エチル-2- β -ナフトチアゾール)メチンシアニン、1,3-ビス(3-メチル-2-ベンゾチアゾール)トリメチンシアニン、1-(3-メチル-2- β -ナフトチアゾール)-3-(3-メチル-2-ベンゾチアゾール)トリメチンシアニン、1,3-ビス(3-メチル-2- β -ナフトチアゾール)トリメ

チンシアニン等が挙げられる。少なくとも1つのモノ、ジ、トリハロゲン置換メチル基が・トリアジン環に結合した・トリアジン誘導体であり、例えば、若林ら著、

Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924, (1969), 米国特許 3,982,207 号明細書、F.C.Schaefer et al,

J. Org. Chem., 29, 1527, (1964) 記載の化合物があげられる。具体的には、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)-・トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-・トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-・トリアジン、2-(p-トルルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-・トリアジン、2-(2,4-ジクロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-・トリアジン、2-(p-ブロムフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-・トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-・トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-・トリアジン、2-・プロピ

ル-4,6-ビス(トリクロルメチル)- α -トリ
リアジン、 γ -(α,β -トリクロルエチル)-
4,6-ビス(トリクロルメチル)- α -トリ
リアジン、 γ -メチル-4,6-ビス(トリクロ
ルメチル)- α -トリリアジン、2,4,6-トリ
ス(ジクロルメチル)- α -トリリアジン、2,4,6-
トリス(モノクロルメチル)- α -トリリアジ
ン、 γ -(β -メトキシステリル)-4,6-ビス
(トリクロルメチル)- α -トリリアジン、
2,4,6-トリス(トリブロムメチル)- α -トリ
リアジン、 γ -メチル-4,6-ビス(トリブ
ロムメチル)- α -トリリアジン、2,4,6-トリ
ス(ジブロムメチル)- α -トリリアジン、 γ -メ
トキシ-4,6-ビス(トリブロムメチル)- α -
トリリアジン、 γ -アミノ-4,6-ビス(トリ
ブロムメチル)- α -トリリアジン、 γ -ビベリ
ジノ-4,6-ビス(トリブロムメチル)- α -トリ
リアジン、等があげられる。特に好適には、
2,4,6-トリス(トリクロルメチル)- α -トリ
リアジン、 γ -フェニル-4,6-ビス(トリタ

ロルメチル)- α -トリリアジン、 γ -メチル-
4,6-ビス(トリクロルメチル)- α -トリ
リアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)-
 α -トリリアジン等があげられる。これらは、上
記文献に従つて、対応するニトリル化合物を臭
化アルミニウムと塩化水素の存在下で反応させ
るか、対応するイミデートを経由して合成する
ことができる。

本発明の光重合開始系は前述の(a)、(b)二成分
の組合せによりはじめて顕著な効果を発揮し得
るが、その使用割合は重量比で1:10ないし
10:1の範囲、好ましくは1:4ないし4:
1までの範囲である。また本発明の光重合性組
成物に含まれる光重合開始系は、エチレン性不
飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合
可能な化合物に対して重量比率で2/5ないし
3/5であり、好ましくは2/5ないし2/3の
範囲である。

次に本発明の光重合性組成物の第2の必須成
分であるエチレン性不飽和二重結合を少なくと

も1個有する付加重合可能な化合物について説
明する。

該化合物は、光重合性組成物が活性光線の照
射を受けた場合、第1の必須成分である光重合
開始系の光分解生成物の作用により付加重合す
ることにより硬化し實質的に不溶化をもたらす
ようなエチレン性不飽和二重結合を有する単量
体、または、側鎖もしくは主鎖にエチレン性不
飽和二重結合を有する重合体である。なお、本
発明における単量体の意味するところは、所謂
高分子物質に相対する概念であつて、従つて、
単量体の単量体以外に二量体、三量体、オリゴマ
ーをも包含するものである。

エチレン性不飽和結合を有する単量体として
は例えば不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸
と脂肪族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、
不飽和カルボン酸と芳香族ポリヒドロキシ化
合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カル
ボン酸及び前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、
芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキ

シ化合物とのエステル化反応により得られるエ
ステル等が挙げられる。

不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル
酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、
マレイン酸などがある。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物としては例えば
エチレングリコール、ジエチレングリコール、
トリエチレングリコール、テトラエチレングリ
コール、ネオペンチルグリコール、プロピレン
グリコール、1,2-ブタンジオール等の二価アル
コール類、トリメチロールエタン、トリメチ
ロールプロパン、グリセロール等の三価アルコ
ール、ペンタエリスリトール、トリペンタエリ
スリトール等の四価以上のアルコール類、ジヒ
ドロキシマレイン酸等の多価ヒドロキシカルボ
ン酸類がある。

芳香族ポリヒドロキシ化合物としてはハイド
ロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロ
ール等がある。

多価カルボン酸としては、フタル酸、イソフ

タル酸、テレフタル酸、テトラクロルフタル酸、トリメリツト酸、ピロメリツト酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸等がある。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリスリトールオクタアクリレート、グリセロールジアクリレート等のアクリル酸エステル、トリエチレングリコールジメタクリレ

ート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリペンタエリスリトールオクタメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,2-ブタンジオールジメタクリレート、ゾルビトールテトラメタクリレート等のメタクリル酸エステル、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,2-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールトリイタコネート等のイタコン酸エステル、エチレングリコールジクロトネート、ジエチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリ

トールテトラクロトネート等のクロトン酸エステル、エチレングリコールジマレエート、トリエチレングリコールジマレエート、ペンタエリスリトールジマレエート等のマレイン酸エステルがある。

芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ヒドロキノンジアクリレート、ヒドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物では無いが代表的な具体例を表1に記す。表中のZはアクリロイル基またはメタクリロイル基を示す。

表 1

$Z-OC_2H_4-OOC-C_6H_4-COO-C_2H_4O-Z$
$Z(OC_2H_4)_2OOC(CH_2)_4COO(C_2H_4O)_2Z$
$Z(OC_2H_4)_2OOC-CH=CH-COO(C_2H_4O)_2Z$
$Z(OC_2H_4)_2OOC \text{ (benzene ring) } COO(C_2H_4O)_2Z$
$Z(OC_2H_4)_2OOC \text{ (benzene ring) } COO(C_2H_4O)_2Z$
$Z-OCH_2-C(C_2H_5)=CH_2OOC-C_6H_4-COOCH_2-C(C_2H_5)=CH_2O-Z$
$Z-OCH_2-C(C_2H_5)=CH_2OOC-C_6H_4-COOCH_2-C(C_2H_5)=CH_2O-Z$
$Z-OCH_2-CH=CH-OOC-CH=CH-COO-CH=CH_2O-Z$
$Z-OCH_2-CH=CH-OOC-CH=CH-COO-CH=CH_2O-Z$
$Z-OC_2H_4-OOC-C_6H_4-COO-C_2H_4-OH$
$Z-OCH_2-C(C_2H_5)=CH_2OOC-C_6H_4-COOCH_2-C(C_2H_5)=CH_2O-Z$
$Z-OCH_2-C(C_2H_5)=CH_2OOC-C_6H_4-COOCH_2-C(C_2H_5)=CH_2O-Z$
$Z-OCH_2-C(C_2H_5)=CH_2OOC-CH=CH-COOCH_2-C(C_2H_5)=CH_2O-Z$
$Z-OCH_2-C(C_2H_5)=CH_2OOC-CH=CH-COOCH_2-C(C_2H_5)=CH_2O-Z$
$Z-OC_2H_4-OOC(CH_2)_4COO-CH_2$
$Z-OC_2H_4-OOC(CH_2)_4COO-CH_2$
$Z-OC_2H_4-OOC(CH_2)_4COO-CH_2$

その他本発明に用いられるエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の例としてはアクリルアミド、エチレンビスアクリルアミド、ヘキサメチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類、エチレンビスメタクリルアミド、ヘキサメチレンビスメタクリルアミド等のメタクリルアミド類、フタル酸ジアリル、マロン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、トリアリルイソシアネレート等のアリルエステル類、ジビニルアジペート、ジビニルフタレート、エチレングリコールジビニルエーテル等のビニール含有化合物が挙げられる。

主鎖にエチレン性不飽和結合を有する重合体は例えば不飽和二価カルボン酸とジヒドロキシ化合物との重合反応により得られるポリエステル、不飽和二価カルボン酸とジアミンとの重合反応により得られるポリアミド等がある。本発明で使用するこれら重合体は、通常、 $10000 \sim 100000$ の分子量を有する。不飽和二価カルボン酸としてはマレイン酸、フマ-

ルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ステレン、塩化ビニリデン、酢酸ビニル等との共重合体、エピクロルヒドリンと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとの反応により得られるポリエーテル、ポリ(4-ヒドロキシステレン)、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)などが挙げられる。

以上記載したエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物の内、アクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類の単量体が特に好適に使用できる。

本発明の光重合性組成物は前記した光重合開始剤とエチレン性不飽和結合を有する化合物とを必須成分として含有するが、本組成物の改質、光硬化後の物性改善の為に結合剤として有機高分子物質を更に添加することができる。結合剤は相溶性、皮膜形成性、現像性、接着性等改善目的に応じて適宜選択すればよい。具体的には例えば水系現像性改善には(メタ)アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、部分エステル

ル酸などが挙げられる。側鎖にエチレン性不飽和結合を有する重合体は側鎖に不飽和結合をもつ二価カルボン酸例えばイタコン酸、 α -メチルイタコン酸、 γ -メチルイタコン酸、プロピリデンコハク酸、 α -エチリデングルタン酸、エチリデンマロン酸、プロピリデンマロン酸等とジヒドロキシ化合物との重合反応により得られるポリエステル、ジアミンとの重合反応により得られるポリアミド等がある。また側鎖にヒドロキシ基やハロゲン化メチル基の如き反応活性を有する官能基をもつ重合体と(メタ)アクリル酸、クロトン酸の様な不飽和カルボン酸との高分子反応により得られるポリマーも好適に使用し得る。前記の反応活性を有する官能基をもつ重合体としてはポリビニルアルコール、ビニルアルコールと酢酸ビニルとの共重合体、ビニルアルコールとアクリロニトリル、ステレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等との共重合体、ポリエピクロルヒドリン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとアクリロニトリル、メ

化マレイン酸共重合体、側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース変性物、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン等があり、皮膜強度、接着性の改善にはエピクロルヒドリンとビスフェノールAとのポリエーテル、可溶性ナイロン、ポリメチルメタクリレートの様なポリメタクリル酸アルキルやポリアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルとアクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ステレン等との共重合体、アクリロニトリルと塩化ビニル、塩化ビニリデンとの共重合体、塩化ビニリデン、塩素化ポリオレフィン、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリロニトリルとステレンとの共重合体、アクリロニトリルとブタジエン、ステレンとの共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールケトン、ポリステレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレートイソフタレート、アセチルセルロースポリビニルブチラール等を挙げ

ることができる。これらの結合剤はエチレン結合を有する化合物に対し重量比率で500%以下、好ましくは200%以下の範囲で添加混合することができる。

本発明の光重合性組成物は必要に応じ更に熱重合防止剤、着色剤、可塑剤、表面保護剤、平滑剤、塗布助剤等添加することができる。

熱重合防止剤としては例えばハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ピロガロール、カテコール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチル-フェノール、p-ナフトールなどがあり、着色剤としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、トリフェニルメタン系染料、アゾ系染料、アントラキノン系染料がある。これら熱重合防止剤や着色剤の添加量はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の結合剤との合計重量に対し熱重合防止剤が0.01%ないし3%、着色剤0.001%ないし10%が好ましい。可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレ

キノン、メタノール、エタノール、プロパノール等がある。

本発明の光重合性組成物を用いて感光材料を調製する際に適用される支持体としては例えばアルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄等の金属またはそれらを主成分とした合金のシート、上質紙、アート紙、剝離紙の様な紙類、ガラス、セラミックスの如き無機シート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリステレン、6-ナイロン、6,6-ナイロン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレートの様なポリマーシートなどがある。これらの支持体は感光層の両側に適用する場合もあり、また接着強度を調節する為に表面処理を施してもよい。

また本発明の光重合性組成物はさらに酸素による感度低下や保存安定性の劣化等の悪影響を防止する為の公知技術、例えば、感光層上に剝

シ
ート、~~ジ~~ブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジベート、ジブチルアジベート、ジブチルセバケート、ジブチルマレエート、トリアセチルグリセリン等がありエチレン性不飽和二重結合基を有する化合物と結合剤との合計重量に対し5%以下添加することができる。

本発明の光重合性組成物は無溶剤にて感光材料を形成するかまたは適当な溶剤に溶解して溶液となしこれを支持体上に塗布、乾燥して感光材料を調製する。溶剤としては例えばメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、トルエン、キシレン、ベンゼン、モノクロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、ペント

離可能な透明カバースートを設けたり酸素透過性の小さいロウ状物質、水溶性、又はアルカリ水溶性ポリマー等による被覆層を設けることもできる。

本発明の組成物に適用し得る露光光源としてはカーボンアーク、高圧水銀燈、キセノンランプ、メタルハライドランプ、螢光ランプ、タングステンランプ、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、クリプトンレーザー等180nm以上の紫外線、可視光線を含む汎用の光源を好適に使用し得る。

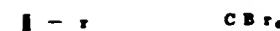
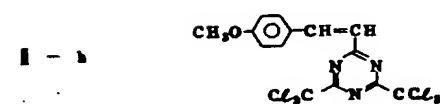
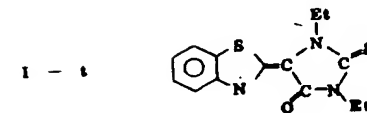
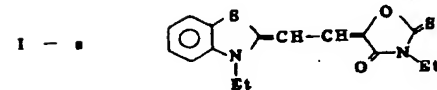
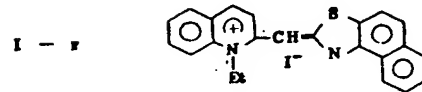
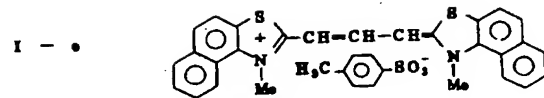
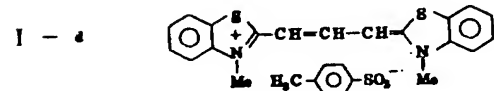
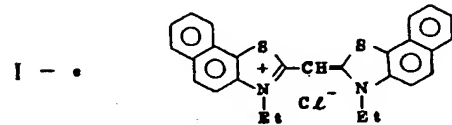
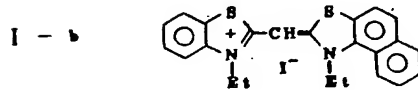
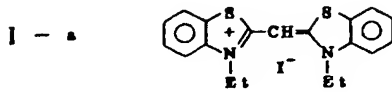
本発明の光重合性組成物は広範囲な応用分野に有用であつて例えば平版、凹版、凸版、レーザー製版用の印刷版等の作成、プリント配線やICの作成の為のフォトレジスト、レリーフ像や像複製などの画像形成、光硬化のインク、塗料、接着剤等に利用できるが特に可視光線の光源を用いる応用分野に有効である。

以下、本発明を実施例ならびに比較例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に

限定されるものではない。

なお、光重合開始系の成分は次の略号により記載した。

式中、M₀はメチル基を示し、Etはエチル基を示す。



実施例1〜9、比較例1〜6

ポリメチルメタクリレートBB-83(三菱レイヨン社製)を常法により8mol%部分加水分解して得たメチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(結合剤)29gおよびベンタエリスリトールトリアクリレート(大阪有機化学工業社製)48g、p-メトキシフェノール18gをメチルエチルケトン80gに溶解し融

光液原液を調製した。

この感光液原液に表に示す光重合開始系を α 、 β 、 γ ずつ添加し、室温で不溶分がある場合はこれをデカントで除去した。得られた感光液を、砂目立てかつ陽極酸化を施したアルミニウムシート上にホワラーを用い乾燥膜厚 $20\text{mg}/4\text{m}^2$ となる様に塗布し、次いで 60°C で、3分間乾燥した。その表面に更にポリビニルアルコール $0.1-0.5$ (日本合成社製)を重量多水溶液をホワラーを用いて乾燥膜厚 $20\text{mg}/4\text{m}^2$ となるように塗布し試料を作成した。得られた試料に、ステップタブレット(イーストマンコダック社製)を重ねキセノンランプ光源から干渉フィルターKレータ γ およびシャープカットフィルター γ レータ γ (共に東芝ガラス社製)の両者を通して得られる 490nm 前後の波長の光線(光強度 $3.0\text{mW}/\text{cm}^2$)を 60 秒間照射した。次いでブチルセロソルブ γ 重量多、ケイ酸ナトリウム γ 重量多を含む水溶液を用いて未露光部を溶解除去し得られた光硬化画像の段数により感度を測定

した。結果を表2に示す。

表 2

	光重合開始系		感 度 (段)
	成分(a)	成分(b)	
実施例 1	I - a	II - a	8
" 2	"	II - b	8
" 3	"	II - c	8
" 4	"	II - d	6
" 5	"	II - e	3
" 6	"	II - f	4
" 7	"	II - g	4
" 8	"	II - h	5
" 9	I - d	II - a	6
比較例 1	I - r	II - a	像できず
" 2	I - t	"	像できず
" 3	I - e	II - r	像できず
" 4	-	II - a	像できず
" 5	I - e	-	/
" 6	I - d	-	像できず

実施例 10 ~ 19、比較例 7 ~ 12

実施例 10 において露光条件として 436nm の波長の光線を用いた以外は同実施例の方法により評価した。結果を表3に示す。

表 3

	光重合開始系		感 度 (段)
	成分(a)	成分(b)	
実施例 10	I - a	II - a	5
" 11	I - b	"	8
" 12	I - c	"	12
" 13	"	II - b	12
" 14	"	II - c	12
" 15	"	II - d	10
" 16	"	II - e	6
" 17	"	II - f	9
" 18	"	II - g	8
" 19	"	II - h	9
比較例 7	I - r	II - a	像できず
" 8	I - s	"	3
" 9	I - t	"	像できず
" 10	I - e	II - r	/
" 11	-	II - a	像できず
" 12	I - b	-	像できず

実施例 20、21、比較例 13、14

実施例 10 において露光条件として 600nm の波長の光線を用い露光時間を2倍とした以外は同実施例の方法により評価した。結果を表4に示す。

表 4

	光重合開始系		感 度 (段)
	成分(a)	成分(b)	
実施例 20	I - d	II - a	6
" 21	I - e	"	5
比較例 13	-	"	像できず
" 14	I - d	-	像できず

実施例 22 ~ 25、比較例 15 ~ 18

実施例 10 において露光条件として 1m の距離において300W水銀燈を10秒間照射した以外は同実施例の方法により評価した。結果を表5に示す。

表 4

	光重合開始系		感 度 (段)
	成分(a)	成分(b)	
実施例 22	I - b	II - a	6
“ 23	I - c	“	8
“ 24	“	II - b	8
“ 25	“	II - c	8
比較例 15	—	II - a	像できず
“ 16	I - b	—	像できず
“ 17	I - c	—	“
“ 18	I - r	II - a	像できず

ントで除去した。得られた感光液を、砂目立てかつ陽極酸化を施したアルミニウムシート上にホワラーを用い乾燥膜厚 20 mg/dm^2 となる様に塗布し、次いで 60°C 、3 分間乾燥した。得られた試料にステップタブレット(イーストマンコダック社製)を重ね、焼粘を真空に引いて J 型高圧水銀燈を光源として 8 分間露光した。次いでベンジルアルコール 3.5 g 、テトラヒドロフルフリルアルコール 20 g 、 8.5 g リン酸 4 g 、グリセリン 2 g 、水 3.8 g よりなる液体で未露光部を溶解除去し得られた光硬化画像の段数により感度を測定した。結果を表 5 に示す。

表 5

	光重合開始系		感 度 (段)
	成分(a)	成分(b)	
実施例 26	I - b	II - a	5
“ 27	I - c	“	9
比較例 19	—	“	像できず
“ 20	I - b	—	像できず

実施例 26、27、比較例 19、20

ジアリルフタレートプレポリマー ダブブエタイプ(大阪曹達社製) 2.7 g 、 γ -メトキシフェノール 1.8 mg をメチルエチルケトン 80 g に溶解し感光液原液を調製した。この感光液原液に表 5 に示す光重合開始系を 0.25 g ずつ添加し、室温で不溶分がある場合は、これをデカ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ ~~BLURRED~~ OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.